

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-241703

(43)Date of publication of application : 11.09.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/88

H01M 4/96

H01M 8/10

(21)Application number : 09-054064

(71)Applicant : TOYOTA MOTOR CORP

(22)Date of filing : 21.02.1997

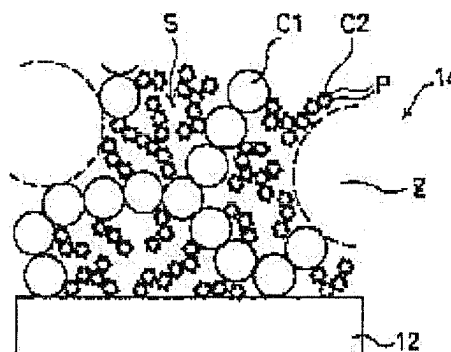
(72)Inventor : KAWAHARA TATSUYA

(54) ELECTRODE AND POWER-GENERATING LAYER FOR FUEL CELL, AND MANUFACTURE OF THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode and an power-generating layer for a fuel cell which are capable of supplying sufficient fuel gas and oxidized gas on catalyzer carried by carbon particles.

SOLUTION: A catalyzer electrode 14 is formed by a carbon particle C1 with a large particle diameter to make a skelton and a carbon particle C2 with a small particle diameter, for carrying a catalyzer which carries platinum as the catalyzer. In this case, an electrode-forming member is formed by mixing metal particles such as zinc powder and the like as hole forming agent Z, so that plural slender holes are formed on the catalyzer electrode, and the hole-forming agent Z is eluted by immersing it in an acid and the like. Since the catalyzer electrode 14 is formed by the carbon particles with 2 different mean particle diameters, the carbon particles are not filled most densely, and many spaces S are produced between carbon particles. Since fuel gas and oxidized gas are supplied from the slender holes to the catalyzer through the spaces S, the fuel gas and oxidized gas can be sufficiently supplied to the catalyzer in the catalyzer electrode 14 in which many spaces S are formed.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-241703

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月11日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

H 0 1 M 4/88

H 0 1 M 4/88

C

4/96

4/96

M

8/10

8/10

審査請求 未請求 請求項の数11 F D (全 11 頁)

(21) 出願番号

特願平9-54064

(22) 出願日

平成9年(1997) 2月21日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 川原 竜也

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

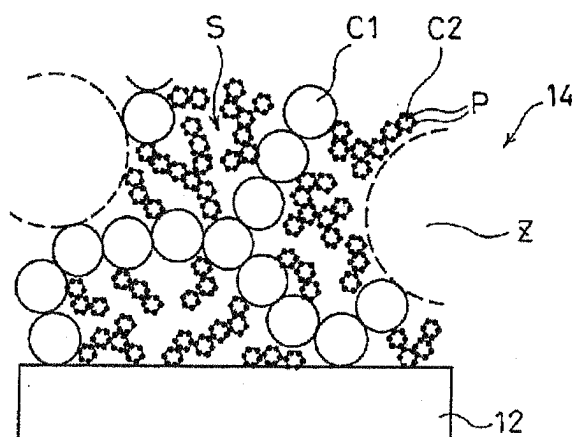
(74) 代理人 弁理士 五十嵐 孝雄 (外2名)

(54) 【発明の名称】 燃料電池用の電極および発電層並びにその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 カーボン粒子に担持される触媒上に燃料ガスや酸化ガスを十分に供給可能な燃料電池用の電極および発電層を供給する。

【解決手段】 触媒電極14を、骨体形成用の粒径の大きなカーボン粒子C1と、白金を触媒として担持する触媒担持用の粒径の小さなカーボン粒子C2とを用いて形成する。その際、触媒電極14に複数の細孔が形成されるよう、亜鉛粉末などの金属粒子を造孔剤Zとして混和させて電極形成部材を形成し、これを酸などに浸漬させて造孔剤Zを溶出させる。触媒電極14は2つの異なる平均粒径のカーボン粒子により形成されているから、カーボン粒子は最密的に充填されず、カーボン粒子間に多くの間隙Sを生じさせる。燃料ガスや酸化ガスは、この間隙Sを介して細孔から触媒へ供給されるから、間隙Sが多く形成される触媒電極14では、触媒に燃料ガスや酸化ガスを十分に供給することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 燃料電池用の電極であって、
粒径の分布中心を少なくとも2つ有するカーボン粒子を
備え、
前記カーボン粒子のうち少なくとも一方の分布中心を有
するカーボン粒子に触媒を担持させてなる電極。

【請求項2】 請求項1記載の燃料電池用の電極であつて、

前記カーボン粒子は、2つの分布中心を有し、

該2つの分布中心における粒径の比は少なくとも2対3
より大きい比である電極。

【請求項3】 請求項1または2記載の電極をシート状
の電解質の両面に接合してなる燃料電池用の発電層。

【請求項4】 燃料電池用の電極の製造方法であって、

(a) 粒径の分布中心を少なくとも2つ有するカーボン
粒子を調整する粒子調整工程と、(b) 該粒径の調整さ
れたカーボン粒子のうち少なくとも一方の分布中心を有
するカーボン粒子に触媒を担持させる触媒担持工程と、

(c) 該触媒を担持したカーボン粒子を含めて前記粒子
調整工程により調整されたカーボン粒子を所定の溶媒に
分散させてインクを調整するインク調整工程と、(d)
該調整されたインクによりシート状の電極形成部材を形
成する電極形成部材形成工程と、(e) 該形成された電
極形成部材に含まれる前記所定の溶媒を乾燥させる乾燥
工程とを備える電極の製造方法。

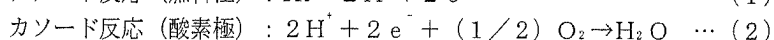
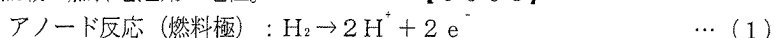
【請求項5】 燃料電池用の発電層の製造方法であつて、

(a) 粒径の分布中心を少なくとも2つ有するカー
ボン粒子を調整する粒子調整工程と、(b) 該粒径の調
整されたカーボン粒子のうち少なくとも一方の分布中心
を有するカーボン粒子に触媒を担持させる触媒担持工程
と、(c) 該触媒を担持したカーボン粒子を含めて前記
粒子調整工程により調整されたカーボン粒子を所定の溶
媒に分散させてインクを調整するインク調整工程と、

(d) 該調整されたインクによりシート状の電解質上に
シート状の電極形成部材を形成する電極形成部材形成工
程と、(e) 該電解質上に形成された電極形成部材に含
まれる前記所定の溶媒を乾燥させる乾燥工程とを備える
発電層の製造方法。

【請求項6】 燃料電池用の電極であって、
表面に触媒を担持し、カーボン粒子を3次元構造的に接
着させてなる所定サイズのカーボン粒子構造体を備える
電極。

【請求項7】 前記所定サイズは、 $0.5\mu\text{m}$ ないし $10\mu\text{m}$ である請求項6記載の燃料電池用の電極。



【0004】 この反応を連続的にかつ円滑に行なうため
には、反応の進行が、一般に、固相としての触媒と、液
相としての電解質と、気相としての反応ガス（燃料ガス
や酸化ガス）とが共存する三相界面で反応が進行すると

* 【請求項8】 請求項6または7記載の電極をシート状
の電解質の両面に接合してなる燃料電池用の発電層。

【請求項9】 燃料電池用の電極の製造方法であって、

(a) カーボン粒子を3次元構造的に接着させてカーボ
ン粒子構造体を形成する構造体形成工程と、(b) 該形
成されたカーボン粒子構造体に触媒を担持させる触媒担
持工程と、(c) 該触媒を担持したカーボン粒子構造体
を所定の溶媒に分散させてインクを調整するインク調整
工程と、(d) 該調整されたインクによりシート状の電
極形成部材を形成する電極形成部材形成工程と、(e)
該形成された電極形成部材に含まれる前記所定の溶媒を
乾燥させる乾燥工程とを備える電極の製造方法。

【請求項10】 請求項9記載の燃料電池用の電極の製
造方法であって、

ステップ(a)は、(a1) カーボン粒子を所定の溶媒
に分散させて構造体調整溶液を調整する構造体調整溶液
調整工程と、(a2) 該調整された構造体調整溶液中の
溶媒を乾燥させて固形の構造体形成部材を形成する構造
体形成部材形成工程と、(a3) 該形成された構造体形
成部材を粉砕してカーボン粒子構造体を形成する粉砕工
程とからなる電極の製造方法。

【請求項11】 燃料電池用の発電層の製造方法であつて、
(a) カーボン粒子を3次元構造的に接着させてカー
ボン粒子構造体を形成する構造体形成工程と、(b)
該形成されたカーボン粒子構造体に触媒を担持させる触
媒担持工程と、(c) 該触媒を担持したカーボン粒子構
造体を所定の溶媒に分散させてインクを調整するインク
調整工程と、(d) 該調整されたインクによりシート状
の電解質上にシート状の電極形成部材を形成する電極形
成部材形成工程と、(e) 該電解質上に形成された電極
形成部材に含まれる前記所定の溶媒を乾燥させる乾燥工
程とを備える発電層の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、燃料電池用の電極
および発電層並びにその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池、例えば、固体高分子型燃料電
池では、電解質膜を挟んで対峙する2つの電極（酸素極
と燃料極）に、水素を含有する燃料ガスと酸素を含有す
る酸化ガスとをそれぞれ供給することにより、次式
(1)および式(2)に示す反応が行なわれ、物質の持
つ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する。

【0003】

いわれていることから、電極内の触媒に燃料ガスや酸化
ガスが十分に供給されると同時に、反応に寄与する電子
やプロトンの伝達経路が確保される必要がある。

【0005】 従来、こうした要求に応える燃料電池用の

電極としては、触媒としての白金を担持する略単一粒径のカーボン粒子をイオン交換樹脂溶液に分散させてペースト状のインクとし、このインクによりシート状に形成されたものを乾燥させて樹脂化して得られるもの（例えば、特表平5-507583号公報など）や、イオン交換樹脂溶液に触媒を担持したカーボン粒子と共に亜鉛、アルミニウム、クロム等の金属あるいはこれらの金属塩などの無機塩の粉末を造孔剤として分散させてペースト状のインクとし、このインクによりシート状に形成されたものを乾燥させて樹脂化し、更に酸などの溶液により造孔剤を溶出させて除去することにより内部に複数の細孔を形成して得られるもの（例えば、特開平6-36771号公報や特開平6-203852号公報など）が提案されている。これらの電極では、主材料としてカーボン粒子を用い、これを電解質であるイオン交換樹脂によって接着形成することにより、上述の式（1）および式（2）の反応に寄与する電子やプロトンの伝達経路を確保すると共に、造孔剤を用いて電極内に複数の細孔を形成することにより、カーボン粒子に担持された白金触媒上に燃料ガスや酸化ガスを十分に供給し、上述の気相と液相と固相の三相界面を形成しようとしている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの電極ではカーボン粒子が密に詰まることから、カーボン粒子に担持された触媒へのガスの供給が充分でない場合を生じるといった問題があった。式（1）および式（2）の反応は上述した三相界面で行われるから、造孔剤により形成された細孔から更に内部にあるカーボン粒子に至るガスの供給通路が必要となるが、従来例の電極では、主材料が略単一粒径のカーボン粒子によって形成されているから、カーボン粒子の詰まり方は最密充填に近くなり、カーボン粒子間にはガスを供給するための微細な通路の形成が困難となってしまう。

【0007】本発明の燃料電池用の電極および発電層は、上述の式（1）および式（2）の反応を促進するために、カーボン粒子に担持される触媒上に燃料ガスおよび酸化ガスを十分に供給することを目的の一つとする。

【0008】また、本発明の燃料電池用の電極や発電層の製造方法は、カーボン粒子に担持される触媒上に燃料ガスおよび酸化ガスを十分に供給できる電極や発電層の製造方法を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段およびその作用・効果】本発明の燃料電池用の電極および発電層並びにその製造方法は、上述の目的の少なくとも一部を達成するために以下の手段を採った。

【0010】本発明の第1の燃料電池用の電極は、燃料電池用の電極であって、粒径の分布中心を少なくとも2つ有するカーボン粒子を備え、前記カーボン粒子のうち少なくとも一方の分布中心を有するカーボン粒子に触媒

を担持させてなることを要旨とする。

【0011】この本発明の第1の燃料電池用の電極によれば、異なる粒径のカーボン粒子によって形成することにより、電極内のカーボン粒子の詰まり方が密となるのを回避することができる。この結果、カーボン粒子間にガスの微細な通路を形成することができ、カーボン粒子に担持される触媒上にガスを十分に供給することができる。

【0012】こうした本発明の第1の燃料電池用の電極において、前記カーボン粒子は2つの分布中心を有し、該2つの分布中心における粒径の比は少なくとも2対3より大きい比であるものとすることもできる。こうすれば、電極内のカーボン粒子の詰まり方が密となるのをより確実に回避することができる。

【0013】本発明の第1の燃料電池用の発電層は、本発明の第1の燃料電池用の電極をシート状の電解質の両面に接合してなることを要旨とする。この本発明の第1の燃料電池用の発電層によれば、カーボン粒子に担持される触媒上にガスが十分に供給される電極を用いることにより、その発電効率をより向上させることができる。

【0014】本発明の第1の燃料電池の電極の製造方法は、燃料電池用の電極の製造方法であって、（a）粒径の分布中心を少なくとも2つ有するカーボン粒子を調整する粒子調整工程と、（b）該粒径の調整されたカーボン粒子のうち少なくとも一方の分布中心を有するカーボン粒子に触媒を担持させる触媒担持工程と、（c）該触媒を担持したカーボン粒子を含めて前記粒子調整工程により調整されたカーボン粒子を所定の溶媒に分散させてインクを調整するインク調整工程と、（d）該調整されたインクによりシート状の電極形成部材を形成する電極形成部材形成工程と、（e）該形成された電極形成部材に含まれる前記所定の溶媒を乾燥させる乾燥工程とを備えることを要旨とする

【0015】この本発明の第1の燃料電池用の電極の製造方法によれば、カーボン粒子が密に詰まっていない電極を製造することができる。すなわち、カーボン粒子に担持される触媒上にガスが十分に供給される電極を製造することができる。

【0016】本発明の第1の燃料電池用の発電層の製造方法は、燃料電池用の発電層の製造方法であって、

（a）粒径の分布中心を少なくとも2つ有するカーボン粒子を調整する粒子調整工程と、（b）該粒径の調整されたカーボン粒子のうち少なくとも一方の分布中心を有するカーボン粒子に触媒を担持させる触媒担持工程と、

（c）該触媒を担持したカーボン粒子を含めて前記粒子調整工程により調整されたカーボン粒子を所定の溶媒に分散させてインクを調整するインク調整工程と、（d）該調整されたインクによりシート状の電解質上にシート状の電極形成部材を形成する電極形成部材形成工程と、

（e）該電解質上に形成された電極形成部材に含まれる

前記所定の溶媒を乾燥させる乾燥工程とを備えることを要旨とする。

【0017】この本発明の第1の燃料電池用の発電層の製造方法によれば、カーボン粒子に担持される触媒上にガスが充分に供給される電極を備える発電層を製造することができる。すなわち、発電効率のよい発電層を製造することができる。

【0018】本発明の第2の燃料電池用の電極は、燃料電池用の電極であって、表面に触媒を担持し、カーボン粒子を3次元構造的に接着させてなる所定サイズのカーボン粒子構造体を備えることを要旨とする。

【0019】本発明の第2の燃料電池用の電極によれば、3次元構造的に接着されてなる所定サイズのカーボン粒子構造体によって形成することにより、電極内のカーボン粒子の詰まり方が密となるのを回避することができる。この結果、カーボン粒子間にガスの微細な通路を形成することができ、カーボン粒子に担持される触媒上にガスを充分に供給することができる。

【0020】この本発明の第2の燃料電池用の電極において、前記所定サイズは、 $0.5\mu\text{m}$ ないし $10\mu\text{m}$ であるものとすることもできる。こうすれば、カーボン粒子間のガスの微細な通路をより確実に形成することができる。

【0021】本発明の第2の燃料電池用の発電層は、本発明の第2の燃料電池用の電極をシート状の電解質の両面に接合してなることを要旨とする。この本発明の第2の燃料電池用の発電層によれば、カーボン粒子に担持される触媒上にガスが充分に供給される電極を用いることにより、その発電効率をより向上させることができる。

【0022】本発明の第2の燃料電池用の電極の製造方法は、燃料電池用の電極の製造方法であって、(a)カーボン粒子を3次元構造的に接着させてカーボン粒子構造体を形成する構造体形成工程と、(b)該形成されたカーボン粒子構造体に触媒を担持させる触媒担持工程と、(c)該触媒を担持したカーボン粒子構造体を所定の溶媒に分散させてインクを調整するインク調整工程と、(d)該調整されたインクによりシート状の電極形成部材を形成する電極形成部材形成工程と、(e)該形成された電極形成部材に含まれる前記所定の溶媒を乾燥させる乾燥工程とを備えることを要旨とする。

【0023】この本発明の第2の燃料電池用の電極の製造方法によれば、カーボン粒子が密に詰まっていない電極を製造することができる。すなわち、カーボン粒子に担持される触媒上にガスが充分に供給される電極を製造することができる。

【0024】こうした本発明の第2の燃料電池用の電極の製造方法において、ステップ(a)は、(a1)カーボン粒子を所定の溶媒に分散させて構造体調整溶液を調整する構造体調整溶液調整工程と、(a2)該調整された構造体調整溶液中の溶媒を乾燥させて固形の構造体形

成部材を形成する構造体形成部材形成工程と、(a3)該形成された構造体形成部材を粉砕してカーボン粒子構造体を形成する粉砕工程とからなるものとすることもできる。

【0025】こうすれば、容易に3次元構造的に接着されてなる所定サイズのカーボン粒子構造体を形成することができる。

【0026】本発明の第2の燃料電池用の発電層の製造方法は、燃料電池用の発電層の製造方法であって、

(a)カーボン粒子を3次元構造的に接着させてカーボン粒子構造体を形成する構造体形成工程と、(b)該形成されたカーボン粒子構造体に触媒を担持させる触媒担持工程と、(c)該触媒を担持したカーボン粒子構造体を所定の溶媒に分散させてインクを調整するインク調整工程と、(d)該調整されたインクによりシート状の電解質上にシート状の電極形成部材を形成する電極形成部材形成工程と、(e)該電解質上に形成された電極形成部材に含まれる前記所定の溶媒を乾燥させる乾燥工程とを備えることを要旨とする。

【0027】この本発明の第2の燃料電池用の発電層の製造方法によれば、カーボン粒子に担持される触媒上にガスが充分に供給される電極を備える発電層を製造することができる。すなわち、発電効率のよい発電層を製造することができる。

【0028】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態を実施例に基づき説明する。図1は本発明の好適な一実施例である電解質膜12と触媒電極14との接合体である発電層15の製造の様子を例示する工程図であり、図2は図1の工程により製造される発電層15の構造の概略を例示する模式図である。まず、図1の工程図に基づき発電層15の製造の様子について説明する。

【0029】実施例の発電層15の製造は、まず、触媒電極14の骨体形成用のカーボン粒子C1として平均粒径 60nm で略均一な粒径のアセチレンブラックを準備すると共に触媒担持用のカーボン粒子C2として平均粒径 20nm で略均一な粒径のファーネスブラックを準備する(ステップS100)。ここで、骨体形成用のカーボン粒子C1としてアセチレンブラックを用いるのは、アセチレンブラックのストラクチャ、即ちカーボン生成時に生じる2次凝集体が大きいためであり、触媒担持用のカーボン粒子C2としてファーネスブラックを用いるのは、表面積を大きくするためである。一般にストラクチャが大きくなるほどカーボン粒子間の間隙が多く生成されるから、構成される触媒電極14はガス拡散性の良好なものとなるが、ストラクチャを形成するカーボン粒子の数は限界がある。このため、ストラクチャの大小はカーボン粒子の粒径に依存することになる。実施例では、こうしたことを考慮して大きなストラクチャを得るためにカーボン粒子C1に粒径の大きなものを用いてい

るのである。ただし、粒径が大きくなると比表面積が小さくなり担体としての性能が低下してしまう。このため、実施例では、担体としての性能を高く維持するために触媒担持用のカーボン粒子C2として表面積が大きな小粒径のカーボンを用いているのである。なお、実施例では、触媒担持用のカーボン粒子C2として、ファーンズブラックの表面を水蒸気で浸食する表面賦活処理を施し、比表面積が $800\text{ m}^2/\text{g}$ となるようにした。

【0030】次に、触媒担持用のカーボン粒子C2の表面に触媒Pとしての白金あるいは白金と他の金属との合金の微粒子（実施例では、平均粒径 3 nm ）が担持密度 $60\text{ wt}\%$ で担持するよう担持させ（ステップS102）、これと平均粒径 60 nm のカーボン粒子C1、造孔剤Zとしての平均粒径 200 nm の亜鉛粒子、固形分が $5\text{ wt}\%$ のパールオロカーボンスルホン酸溶液（例えば、アルドリッチケミカル社製のナフィオンソリューション）、シクロヘキサノールを、 $7:3:10:60:40$ の比率で混合し、超音波を照射して骨体形成用のカーボン粒子C1や触媒担持用のカーボン粒子C2および造孔剤Zを分散させてペースト状のインクを調整する（ステップS104）。なお、超音波の照射による分散は、実施例では市販されている超音波洗浄機を用いて周波数 30 kHz ないし 50 kHz の超音波を照射することによって行なった。

【0031】次に、このペースト状のインクをドクターブレード式の印刷装置を用いてテフロンシート上に厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ ないし $500\text{ }\mu\text{m}$ 好ましくは $80\text{ }\mu\text{m}$ ないし $300\text{ }\mu\text{m}$ に調整して印刷することによりシート状の電極形成部材17を形成し（ステップS106）、形成した電極形成部材17を常温で大気中の1時間の乾燥と、 40°C ないし 120°C 好ましくは 70°C ないし 90°C の温度による3時間の真空乾燥とにより、その厚さが $1\text{ }\mu\text{m}$ ないし $100\text{ }\mu\text{m}$ 好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ ないし $10\text{ }\mu\text{m}$ となるよう電極形成部材17中の溶媒を乾燥させる（ステップS108）。そして、予め希硫酸、過酸化水素水およびイオン交換水で順次煮沸洗浄を行った厚さ $10\text{ }\mu\text{m}$ ないし $200\text{ }\mu\text{m}$ 好ましくは $30\text{ }\mu\text{m}$ ないし $100\text{ }\mu\text{m}$ の電解質膜12（例えば、デュボン社製商品名「ナフィオン」として販売されているパールオロカーボンスルホン酸高分子膜など）を乾燥させた電極形成部材17で印刷面が内側となるよう挟み、サンドイッチ構造とした状態で 100°C ないし 160°C 好ましくは 110°C ないし 130°C の温度で 1 MPa ないし 20 MPa 好ましくは 5 MPa ないし 15 MPa の圧力を作用させて接合するホットプレス法により電解質膜12と電極形成部材17とを接合する（ステップS110）。

【0032】こうして得られた電解質膜12と電極形成部材17との接合体からテフロンシートを剥がして造孔剤Zを溶解可能な酸に浸漬して電極形成部材17から造孔剤Zを溶出させ（ステップS112）、洗浄、乾燥し

て、図2に示すような2つの触媒電極14と電解質膜12との接合体である発電層15を完成する。なお、実施例では、造孔剤Zを溶解可能な酸としては1規定の希硫酸を用い、この希硫酸による煮沸洗浄とイオン交換水による煮沸洗浄を2回ないし5回程度繰り返すことにより電極形成部材17から造孔剤Zを完全に溶出させた。

【0033】次に、こうして製造された発電層15を用いた燃料電池10について説明する。図3は実施例の発電層15を備える燃料電池10の構成を例示する模式図である。図示するように、燃料電池10は、前述の製造方法により製造された電解質膜12と2つの触媒電極14との接合体である発電層15と、この発電層15を挟持する2つのガス拡散電極16と、発電層15と共にガス拡散電極16をも挟持する集電極20とからなる。

【0034】2つのガス拡散電極16は、表面をポリ四フッ化エチレンでコーティングした炭素繊維と何等処理されていない炭素繊維とを1対1の割合とした糸で織成したカーボクロスにより形成されている。このガス拡散電極16は、炭素繊維にコーティングされたポリ四フッ化エチレンが撥水性を呈することから、ガス拡散電極16の表面全体が水で覆われていることがなく、良好なガス透過性を有する。

【0035】集電極20は、カーボンを圧縮して緻密化しガス不透過とした緻密質カーボンにより形成されており、集電極20のガス拡散電極16と接触する面には、平行に配置された複数のリブ22が形成されている。このリブ22は、ガス拡散電極16とで酸素を含有する酸化ガス（例えば、空気等）または水素を含有する燃料ガス（例えば、メタノール改質ガス等）の流路24を形成する。

【0036】こうして構成された燃料電池10の発電層15と2つのガス拡散電極16とを挟んで対峙する集電極20とガス拡散電極16とにより形成される流路24に、水素を含有する燃料ガスおよび酸素を含有する酸化ガスを供給すれば、電解質膜12を挟んで対峙する2つの触媒電極14に燃料ガスおよび酸化ガスが供給されて、前述の反応式（1）および式（2）に示す電気化学反応が行なわれ、化学エネルギーが直接電気エネルギーに変換される。

【0037】次に、こうして構成された燃料電池10の性能について従来例の燃料電池と比較して説明する。図4は、実施例の燃料電池10と従来例の燃料電池とにおける電流密度と電圧との関係を例示したグラフであり、図5は従来例の燃料電池の触媒電極の構造を例示する模式図である。図4のグラフ中、曲線Aは実施例の発電層15を備える燃料電池10における電流密度と電圧との関係を示し、曲線Cは平均粒径 40 nm 、比表面積 $260\text{ m}^2/\text{g}$ のカーボン粒子Cに白金を担持密度 $50\text{ wt}\%$ で担持させたものを用いて前述の実施例と同様の製造方法により製造した発電層15C（図5の模式図を参

照)を備える燃料電池(以下、従来例の燃料電池という)における電流密度と電圧との関係を示す。なお、曲線Bについては後述する。

【0038】従来例の燃料電池が備える発電層15Cの触媒電極14Cは、単一の粒径のカーボン粒子CCにより形成されるから、カーボン粒子CCが比較的密に詰まった状態となり、カーボン粒子間の間隙として微細なガスの供給路SCはあまり多くは形成されず、形成されても袋小路のように造孔剤ZCにより形成される細孔と連通しないものが多くなる。これに比して、実施例の触媒電極14は、異なる粒径のカーボン粒子C1、C2により形成されるから、カーボン粒子間に比較的間隙が多く形成された状態となり、造孔剤Zにより形成された細孔と連通する微細なガスの供給路Sが多く形成される。この結果、実施例の触媒電極14を備える燃料電池10は、図4に示すように、ガスの供給性の影響が大きくなる高電流密度領域で従来例の燃料電池に比して著しい性能の向上が認められる。

【0039】以上説明した実施例の発電層15によれば、造孔剤Zにより形成される細孔と連通するガスの供給路を多く有する触媒電極14を備えることにより、ガスの供給性の影響が大きくなる高電流密度領域で従来例の発電層に比して著しく性能を向上させることができる。この結果、こうした発電層15を用いることにより、より性能のよい燃料電池を構成することができる。

【0040】こうした実施例の発電層15の製造方法によれば、粒径の異なるカーボン粒子を用いて電極形成部材17を形成することにより、カーボン粒子間に造孔剤Zにより形成される細孔と連通するガスの供給路を多く有する触媒電極14を備える発電層15を製造することができる。この結果、こうして製造された発電層15を用いることにより、より性能のよい燃料電池を製造することができる。

【0041】実施例の発電層15およびその製造方法では、骨体形成用のカーボン粒子C1として60nmのアセチレンブラックを用い、触媒担持用のカーボン粒子C2として20nmのファーンズブラックを用いたが、両カーボン粒子の粒径が異なればよいから、如何なる比率の粒径としてもよく、他のブラックを用いてもよい。例えば、粒径比として3:2以上としてもよい。

【0042】また、実施例の発電層15およびその製造方法では、粒径の小さなカーボン粒子に触媒を担持させたが、粒径の大きなカーボン粒子に触媒を担持させ粒径の小さなカーボン粒子には触媒を担持させないものとし、すべてのカーボン粒子に触媒を担持させるものとしてもよい。

【0043】実施例の発電層15およびその製造方法では、平均粒径が60nmで略均一なカーボン粒子C1と平均粒径が20nmで略均一なカーボン粒子C2を用いたが、粒径は略均一である必要はなく、異なる平均粒

径で分布するカーボン粒子を用いることもできる。

【0044】実施例の発電層15およびその製造方法では、平均粒径が異なる2種のカーボン粒子を用いたが、平均粒径が異なる3種以上のカーボン粒子を用いるものとしてもよい。

【0045】また、実施例の発電層15の製造方法では、ペースト状に調整したインクをドクターブレード式の印刷装置を用いてテフロンシート上に印刷することによりシート状の電極形成部材17を形成したが、電解質膜12へスクリーン印刷などにより直接印刷して形成するものとし、テフロンシート上にあるいは電解質膜12上にスプレーにより吹き付けて形成するものなど、種々の方法で形成してもよい。

【0046】以上、実施例の発電層15およびこれを製造する方法について説明したが、この発電層15の製造工程のうち電解質膜12と電極形成部材17との接合の工程(図1のステップS110)を除くことにより、平均粒径が60nmで略均一なカーボン粒子C1と平均粒径が20nmで略均一なカーボン粒子C2とを用いて、カーボン粒子間に造孔剤Zにより形成される細孔と連通するガスの供給路を多く有する触媒電極14を製造することができる。こうして製造された触媒電極14は、造孔剤Zにより形成される細孔と連通するガスの供給路を多く有するから、ガスの供給性の高い電極となる。したがって、この触媒電極14を用いることにより、より性能の高い発電層を形成することができると共に、より性能の高い燃料電池を構成することができる。もとより、こうした触媒電極14の製造方法によれば、細孔と連通するガスの供給路を多く有する触媒電極を製造することができる。なお、この触媒電極14の製造の様子については、図1のステップS110の工程を省くだけであるから、説明を要しないのはいうまでもない。

【0047】次に、本発明の第2の実施例としての発電層15Bおよびその製造方法について説明する。図6は第2実施例の発電層15Bの製造の様子を例示する工程図であり、図7は図6の工程により製造される発電層15Bの構造の概略を例示する模式図である。

【0048】第2実施例の発電層15Bの製造は、まず、触媒電極14Bを形成するための所定サイズの3次元構造のカーボン粒子構造体CSを形成することから行われる(ステップS200)。このカーボン粒子構造体CSの形成は、図8に例示する工程図に基づいて行われる。すなわち、まず、第1実施例で触媒担持用のカーボン粒子C2として用いられた平均粒径20nmで略均一なファーンズブラックをカーボン粒子構造体CSを形成するカーボン粒子CBとして準備する(ステップS220)。次に、準備したカーボン粒子CBと、水系で固形分が60wt%のポリテトラフルオロエチレンと、界面活性剤(ポリエチレングリコール-*P*-イソオクチルフェニルエーテル)と、イオン交換水とを10:3:2:

500の重要比で混合し、出力600Wの超音波ホモジナイザで15分、更に10000rpmの機械式ホモジナイザで30分分散・攪拌を行う（ステップS222）。こうして分散させた分散液は加圧濾過装置で濾過され（ステップS224）、濾過により分離された固形分を120℃で3時間真空乾燥させてペレット状の固形物とする（ステップS226）。次に、このペレット状の固形物を粉砕器（例えば、コーヒーミルなど）により粉砕し（ステップS228）、窒素ガス雰囲気中で320℃の温度で5時間焼成する（ステップS230）。こうした焼成により、界面活性剤を熱分解により除去すると共に、ポリテトラフルオロエチレンを結着剤Dとしてカーボン粒子CBを3次元構造的に結着させるのである。そして、この結着物の大きさが1μmないし5μm程度となるよう再度粉砕器で粉砕して（ステップS232）、大きさが1μmないし5μmの3次元構造のカーボン粒子構造体CSを得る。

【0049】こうして得られた3次元構造のカーボン粒子構造体CSの表面に触媒PBとしての白金あるいは白金と他の金属との合金の微粒子（実施例では、平均粒径2nm）が担持密度50wt%で担持するよう担持させ（ステップS202）、この触媒を担持させたカーボン粒子構造体CSと造孔剤Zとしての平均粒径200nmの亜鉛粒子と、固形分が5wt%のパーフルオロカーボンスルホン酸溶液（例えば、アルドリッチケミカル社製のナフィオンソリューション）と、シクロヘキサノールとを1:1:6:4の比率で混合し、超音波を照射して骨体形成用のカーボン粒子C1や触媒担持用のカーボン粒子C2および造孔剤Zを分散させてペースト状のインクを調整する（ステップS204）。第2実施例でも、超音波の照射による分散は市販されている超音波洗浄機を用いて周波数30kHzないし50kHzの超音波を照射することによって行なった。

【0050】以下、第1実施例の発電層15を製造する工程である図1のステップS106ないしS112と同一の工程のステップS206ないしS212を行って第2実施例の発電層15Bを完成する。なお、ステップS206ないしS212の工程については第1実施例で詳細に説明したから、ここでは省略する。

【0051】次に、こうして製造された第2実施例の発電層15により、第1実施例の発電層15を備える燃料電池10Bと同様に燃料電池10Bを構成し、燃料ガスと酸化ガスとを供給すれば、電解質膜12Bを挟んで対峙する2つの触媒電極14Bに燃料ガスおよび酸化ガスが供給されて、前述の反応式（1）および式（2）に示す電気化学反応が行なわれ、化学エネルギーが直接電気エネルギーに変換される。

【0052】次に、こうして構成された燃料電池10Bの性能について従来例の燃料電池と比較して説明する。第2実施例の発電層15Bを備える燃料電池10Bにお

ける電流密度と電圧との関係を図4の曲線Bに示す。

【0053】従来例の燃料電池が備える発電層15Cの触媒電極14Cは、前述したように、単一の粒径のカーボン粒子CCにより形成されるから、カーボン粒子CCが比較的密に詰まった状態となり、カーボン粒子間の間隙として微細なガスの供給路SCはあまり多くは形成されない。これに比して、第2実施例の触媒電極14Bは、3次元構造のカーボン粒子構造体CSにより形成されるから、カーボン粒子間に比較的間隙が多く形成された状態となり、造孔剤ZBにより形成された細孔と連通する微細なガスの供給路SBが多く形成される。この結果、第2実施例の触媒電極14Bを備える燃料電池10Bは、図4に示すように、ガスの供給性の影響が大きくなる高電流密度領域で従来例の燃料電池に比して著しい性能の向上が認められる。

【0054】以上説明した第2実施例の発電層15Bによれば、3次元構造のカーボン粒子構造体CSにより電極形成部材を形成するから、造孔剤ZBにより形成される細孔と連通するガスの供給路を多く有する触媒電極14Bを備えることができ、ガスの供給性の影響が大きくなる高電流密度領域で従来例の発電層に比して著しく性能を向上させることができる。この結果、こうした発電層15Bを用いることにより、より性能のよい燃料電池を構成することができる。

【0055】こうした第2実施例の発電層15Bの製造方法によれば、3次元構造のカーボン粒子構造体CSを用いて電極形成部材を形成することにより、カーボン粒子間に造孔剤ZBにより形成される細孔と連通するガスの供給路を多く有する触媒電極14Bを備える発電層15Bを製造することができる。この結果、こうして製造された発電層15Bを用いることにより、より性能のよい燃料電池を製造することができる。なお、第2実施例の発電層15Bおよびその製造方法では、ポリテトラフルオロエチレンを結着剤Dとしてカーボン粒子CBを3次元構造的に結着させてカーボン粒子構造体CSを形成したが、カーボン粒子を3次元構造的に結着させることができれば、他の如何なる結着剤を用いてもよい。

【0056】また、第2実施例の発電層15Bおよびその製造方法では、3次元構造のカーボン粒子構造体を形成するのに平均粒径が20nmのファーンেসカーボンブラックを用いたが、如何なる粒径のカーボン粒子を用いてもよく、他の種のカーボンブラック、例えばアセチレンブラックを用いてもよい。

【0057】第2実施例の発電層15Bの製造方法では、カーボン粒子構造体CSを得るのに焼成した後、再度粉砕器により粉砕したが、焼成して得られた結着物の大きさが1μmないし5μm程度であれば、再度の粉砕の工程はないものとしてもよい。

【0058】第2実施例の発電層15Bの製造方法でも、ペースト状に調整したインクをドクターブレード式

の印刷装置を用いてテフロンシート上に印刷することによりシート状の電極形成部材を形成するものとしたが、電解質膜12Bへスクリーン印刷などにより直接印刷して形成するものとしたり、テフロンシート上にあるいは電解質膜12B上にスプレーにより吹き付けて形成するものなど、種々の方法で形成してもよい。

【0059】以上、第2実施例の発電層15Bおよびこれを製造する方法について説明したが、この発電層15Bの製造工程のうち電解質膜12Bと電極形成部材との接合の工程(図6のステップS210)を除くことにより、3次元構造のカーボン粒子構造体CSを用いて、カーボン粒子間に造孔剤ZBにより形成される細孔と連通するガスの供給路を多く有する触媒電極14Bを製造することができる。こうして製造された触媒電極14Bは、造孔剤ZBにより形成される細孔と連通するガスの供給路を多く有するから、ガスの供給性の高い電極となる。したがって、この触媒電極14Bを用いることにより、より性能の高い発電層を形成することができると共に、より性能の高い燃料電池を構成することができる。もとより、こうした触媒電極14Bの製造方法によれば、細孔と連通するガスの供給路を多く有する触媒電極を製造することができる。なお、この触媒電極14Bの製造の様子については、図6のステップS210の工程を省くだけであるから、これ以上の説明を要しないのはいうまでもない。

【0060】以上、本発明の実施の形態について説明したが、本発明はこうした実施の形態に何等限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において、種々なる形態で実施し得ることは勿論である。

【0061】例えば、第1実施例と第2実施例とを同時に適用する構成、すなわち、平均粒径の異なるカーボン粒子を結着剤によって3次元構造的に結着させたカーボン粒子構造体を用いて触媒電極や発電層を製造したり、こうしたカーボン粒子構造体を備える触媒電極や発電層としてもよい。

【図面の簡単な説明】

*

*【図1】本発明の好適な一実施例である電解質膜12と触媒電極14との接合体である発電層15の製造の様子を例示する工程図である。

【図2】図1の工程により製造される発電層15の構造の概略を例示する模式図である。

【図3】実施例の発電層15を備える燃料電池10の構成を例示する模式図である。

【図4】実施例の発電層15を備える燃料電池10と従来例の燃料電池とにおける電流密度と電圧との関係を例示したグラフである。

【図5】従来例の燃料電池の発電層15Cの構造の概略を拡大して示す模式図である。

【図6】本発明の第2の実施例である発電層15Bの製造の様子を例示する工程図である。

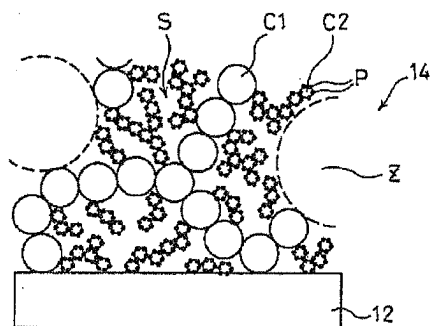
【図7】図1の工程により製造される発電層15Bの構造の概略を例示する模式図である。

【図8】カーボン粒子構造体CSを形成する様子を例示する工程図である。

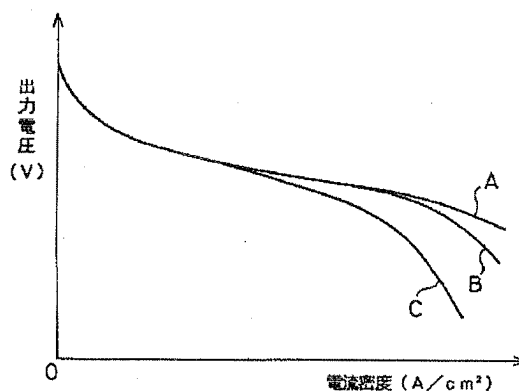
【符号の説明】

- 10…燃料電池
- 12…電解質膜
- 14…触媒電極
- 15…発電層
- 16…ガス拡散電極
- 17…電極形成部材
- 20…集電極
- 22…リブ
- 24…流路
- C1…カーボン粒子
- C2…カーボン粒子
- CS…カーボン粒子構造体
- D…結着剤
- P…触媒
- S…供給路
- Z…造孔剤

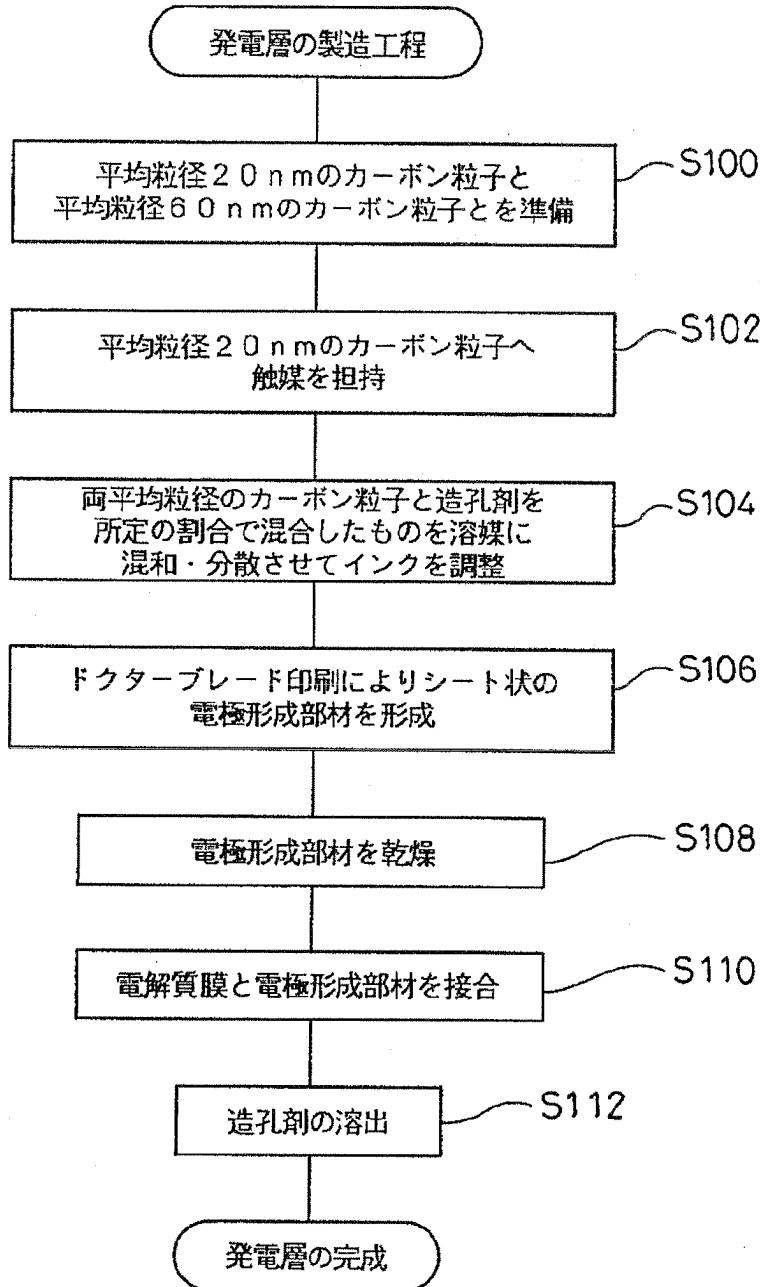
【図2】



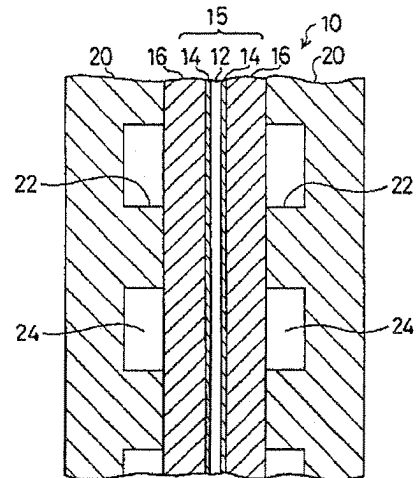
【図4】



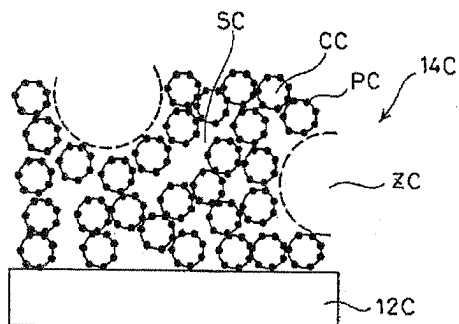
【図1】



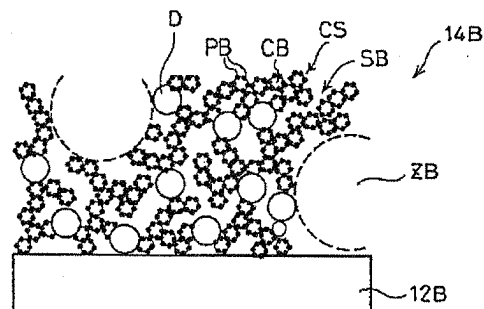
【図3】



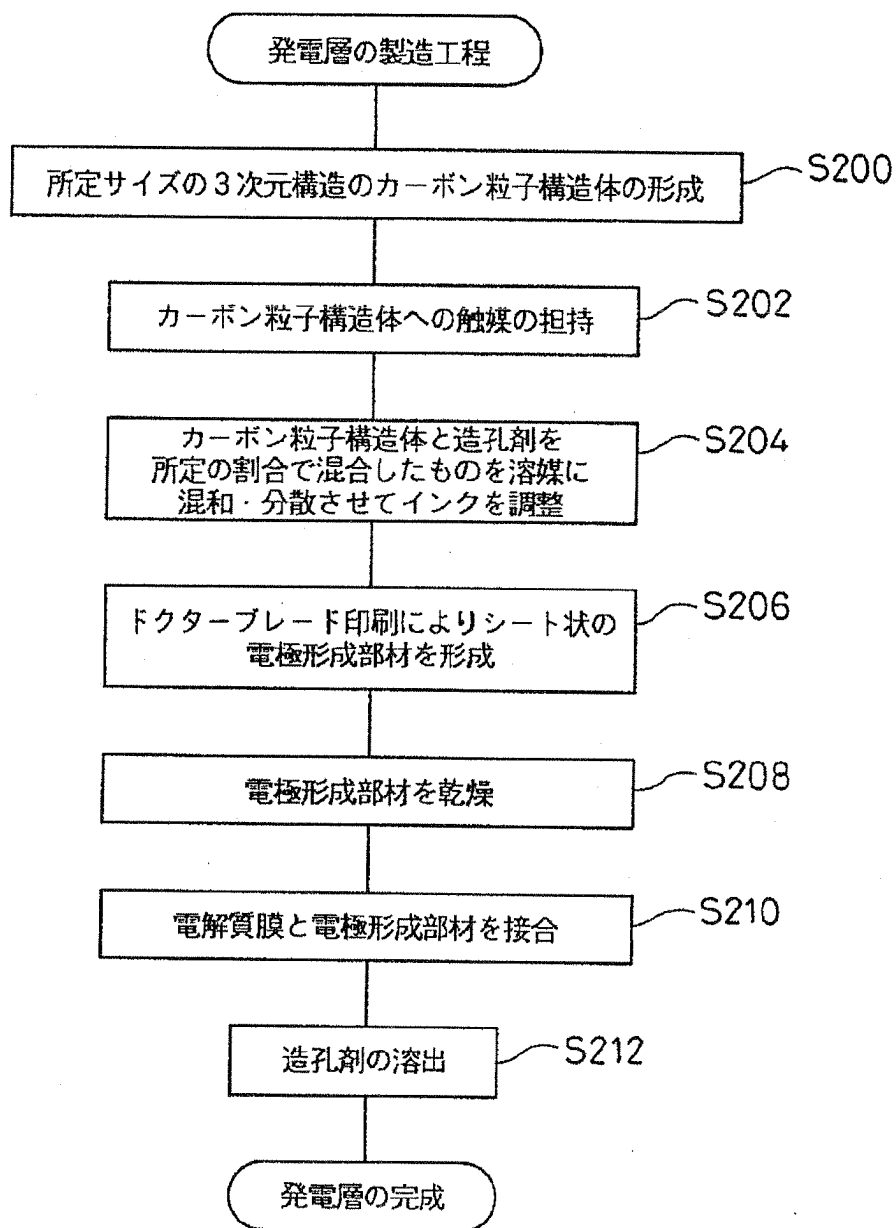
【図5】



【図7】



【図6】



【図8】

